

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Charles Edward SITCH BA,
Deputy Managing Director of RWS Group Ltd UK Translation Division, of Europa House,
Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group Ltd knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 21 December 2000 under the number 100 64 333.7 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.



For and on behalf of RWS Group Ltd

The 1st day of September 2005

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

[Eagle crest]

**Priority Certificate
for the filing of a Patent Application**

File Reference: 100 64 333.7

Filing date: 21 December 2000

Applicant/Proprietor: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

First applicant: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,
60311 Frankfurt/DE

Title: Composite having two or more layers, including an EVOH layer

IPC: B 32 B, C 08 L, F 16 L

The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original submission for this Application.

Munich, 18 August 2005

German Patent and Trademark Office

The President

[Seal of the German Patent
and Trademark Office]

pp

[signature]

Wehner

Composite having two or more layers, including an EVOH layer

The invention relates to a composite having two or more
5 layers and including a barrier layer made from EVOH,
and also including a layer made from a molding
composition which is a specific polyamide blend. The
invention further relates to a molding composition of
this type which comprises a specific polyamide
10 copolymer.

When composites having two or more layers are
developed, examples of their use being as a tube for
carrying liquid or gaseous media in motor vehicles, the
15 molding compositions used have to have sufficient
chemical resistance to the media to be carried, and the
tubes have to be equal to all of the mechanical
requirements placed upon them, even after long exposure
to fuels, oils or heat. Besides the requirement for
20 adequate fuel resistance, the automotive industry
demands improved barrier action from fuel piping, in
order to reduce emissions of hydrocarbons within the
environment. This has led to the development of tube
systems having two or more layers, for example using
25 EVOH as barrier layer material. However, EVOH is
incompatible with PA11, PA12, PA612, PA1012 and PA1212,
which can be used for the outer layer since they have
good mechanical properties, good water absorption
performance, and low susceptibility to environmental
30 effects. It is therefore impossible to obtain the
adhesion between the two layers that is indispensable
for the application.

However, EVOH is compatible with PA6, PA66, PA6/66, and
35 with maleic-anhydride-functionalized polyolefins. Mold-
ing compositions based on polymers of this type are,
however, unsuitable as outer layer material.

DE-C 40 01 125 describes a motor vehicle pipeline composed of a tubular outer layer made from PA11 or PA12, an intermediate layer made from PA6, a barrier layer made from EVOH, and an inner layer made from PA6.

5 A thin adhesion-promoter layer made from polyethylene or polypropylene, these being functionalized with maleic anhydride, is arranged between the outer layer and the intermediate layer.

10 A similar system is described in DE-C 40 01 126, where the motor vehicle pipeline is composed of a tubular outer layer made from PA11 or PA12, of a barrier layer made from EVOH, and of an adhesion-promoter layer situated between these and made from polyethylene or
15 polypropylene, these being maleic-anhydride-functionalized.

However, the automotive industry has for some time required increased stability at relatively high
20 temperature. This excludes solutions which include a polyolefin layer, since these have low heat resistance.

It has also been found that prolonged contact with aqueous liquids or alcohol-containing fuel, in particular with heat, rapidly reduces the layer adhesion
25 between functionalized polyolefin and polyamide, and this adhesion finally falls to values which are unacceptable in industry. The cause of this is thought to be alcoholysis or hydrolysis reactions.

30

It was therefore an object of the present invention to provide a composite having two or more layers, including an EVOH barrier layer, all of the layers of the composite having adequate heat resistance.

35

Another object was to achieve secure bonding of an EVOH barrier layer to a layer composed of a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012 or

PA1212, without any use of a polyolefin layer as adhesion promoter for this purpose.

Finally, the intention was to provide a composite having two or more layers, including an EVOH layer, where the layer adhesion in the composite is substantially retained even after prolonged contact with alcohol-containing or aqueous media, with heat.

These objects have been achieved by way of a composite having two or more layers and comprising the following layers:

I. a layer I made from a molding composition which comprises the following components:

a) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA6, PA66, PA6/66 and mixtures of these,

b) from 0 to 100 parts by weight of a polyamine-polyamide copolymer and

c) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 and mixtures of these,

where the total of the parts by weight of components a), b) and c) is 100, and where in addition

- within the entirety of components a) and b), at least 20 parts by weight are composed of monomer units which derive from caprolactam and/or from the combination hexamethylene-diamine/adipic acid, and

- within the entirety of components b) and c), at least 20 parts by weight are composed of monomer units which derive from ω -amino-undecanoic acid, laulactam, the combination hexamethylenediamine/1,12-dodecanedioic acid, the combination 1,10-decanediamine/1,12-dodecanedioic acid, and/or the combination

1,12-dodecanediamine/1,12-dodecanedioic acid,
and

II. a layer made from a molding composition which
comprises an ethylene-vinyl alcohol copolymer
5 (EVOH).

The molding composition of layer I preferably comprises
at least 0.5 part by weight, particularly preferably at
least 10 parts by weight, with particular preference at
10 least 20 parts by weight, and very particularly
preferably at least 30 parts by weight, of component
a), the upper limit preferably being 70 parts by
weight, and particularly preferably 60 parts by weight.

15 The molding composition of layer I preferably comprises
at least 0.5 part by weight, particularly preferably at
least 2 parts by weight, with particular preference at
least 5 parts by weight, and very particularly
preferably at least 10 parts by weight, of component
20 b), the upper limit preferably being 80 parts by
weight, and particularly preferably 60 parts by weight,
with particular preference 40 parts by weight. The
corresponding molding compositions are likewise
provided by the invention.

25 The molding composition of layer I preferably comprises
at least 0.5 part by weight, particularly preferably at
least 10 parts by weight, with particular preference at
least 20 parts by weight, and very particularly
30 preferably at least 30 parts by weight, of component
c), the upper limit preferably being 70 parts by
weight, and particularly preferably 60 parts by weight.

In a preferred first embodiment, the composite having
35 two or more layers is composed of these two layers.

In another preferred, second, embodiment a layer made
from a molding composition based on PA11, PA12, PA612,

PA1012, and/or PA1212 is adjacent to layer I.

5 In a third preferred embodiment there is a layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66 between layer I and layer II. On the other side of the composite, i.e. adjacent to the layer II, there may, if desired, be one or more layers made from any desired molding composition which adheres to II.

10 In a fourth preferred embodiment there is again a layer I on the other side of the composite. Another layer may also follow, made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212.

15 In a fifth preferred embodiment there is a layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66 on the other side of the composite, i.e. adjacent to the layer II.

20 In a sixth preferred embodiment at least one of the layers of the composite has been rendered electrically conductive in order to dissipate electrostatic charges generated by a moving medium. This is preferably the layer directly in contact with the moving medium.

25 In a seventh preferred embodiment there is another layer which has been rendered electrically conductive, firmly adhering to the layers of the composite.

30 In an eighth preferred embodiment the composite having two or more layers also comprises a regrind layer. When composites of the invention are produced, waste constantly arises, for example from the start-up procedure on the extrusion plant, or in the form of
35 flash during extrusion blow molding, or during finishing processes on tubes. There may be a regrind layer made from these wastes embedded, for example, between layer I and an outer layer made from a molding

- composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012 or PA1212. It is preferable in principle for the regrind layer to be embedded between two layers composed of molding compositions based on polyamide, since this can
5. compensate for any possible brittleness of the regrind blend.

These and other embodiments may be combined with one another in any desired manner.

10

Some possible layer configurations are listed below by way of example.

Configuration	Layer sequence
1	a) layer I b) layer II
2	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer II
3	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66 d) layer II
4	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer II d) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66
5	a) layer I b) layer II c) layer I
6	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer II

Configuration	Layer sequence
	d) layer I
7	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer II d) layer I e) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212
8	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer II d) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66
9	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) regrind layer c) layer I d) layer II e) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66
10	a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212 b) layer I c) layer II d) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66 e) regrind layer f) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66

Firm layer adhesion is achieved in all of these cases.

If the composite having two or more layers is a hollow
 5 article or hollow profile, it is preferable for the
 arrangement to have layer II inside a layer I.
 In the simplest case, layer I is a blend made from
 components a) and c). Since these polymers are

incompatible with one another, preparation of the blend at conventional processing temperatures which gives a physical mixture only gives adequate compatibilization in a relatively narrow compositional range. Better results are obtained if the polyamide blend is prepared under conditions under which the two polyamides react with one another to some extent via the terminal groups or via transamidation reactions, to give block copolymers. The temperatures needed for this are generally above 250°C, preferably above 280°C, and particularly preferably above 300°C, and the presence of catalysts, such as hypophosphorous acid, dibutyltin oxide, triphenylphosphine, or phosphoric acid, is required where appropriate. It is also possible to start from a polyamide blend initially prepared under conventional processing conditions and then subject this to solid-phase postcondensation under conditions usual for polyamides. Finally, components a) and c) may also be linked by adding a reactive compound which preferably links the polyamide end groups to one another, for example a bisoxazoline, biscarbodiimide, bisanhydride, diisocyanate, or corresponding compounds having three or more functional groups.

Another way of making components a) and c) compatible with one another is to add an effective amount of component b).

More details of each component are given below.

PA6 is prepared by ring-opening polymerization of caprolactam.

PA66 is prepared by polycondensation of hexamethylene-diamine and adipic acid. Exactly as with PA6, there is a wide variety of commercially available grades.

PA6/66 is a copolycondensate based on the monomers caprolactam, hexamethylenediamine, and adipic acid.

The polyamide-polyamide copolymer is prepared using the following monomers:

- 5 a) from 0.5 to 25% by weight, preferably from 1 to 20% by weight, and particularly preferably from 1.5 to 16% by weight, based on the polyamine-polyamide copolymer, of a polyamine having at least 4, preferably at least 8, and particularly preferably at least 11, nitrogen atoms and having
10 a number-average molar mass M_n of at least 146 g/mol, preferably at least 500 g/mol, and particularly preferably at least 800 g/mol, and
- 15 b) polyamide-forming monomers selected from lactams, ω -aminocarboxylic acids, and/or equimolar combinations of diamine and dicarboxylic acid.

In one preferred embodiment the amino group concentration in the polyamine-polyamide copolymer is
20 in the range from 100 to 2 500 mmol/kg.

Examples of the classes of substances which may be used as polyamine are:

- 25 - polyvinylamines (Römpf's Chemical Encyclopedia, 9th edition, Volume 6, p. 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);
- polyamines prepared from alternating polyketones
30 (DE-A 196 54 058);
- dendrimers, such as
 $((H_2N-(CH_2)_3)_2N-(CH_2)_3)_2-N(CH_2)_2-N((CH_2)_2-N((CH_2)_3-NH_2)_2)_2$
(DE-A-196 54 179), or
- 35 tris(2-aminoethyl)amine, N,N-bis(2-aminoethyl)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]-1,2-ethane-diamine,
3,15-bis(2-aminoethyl)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoethyl)-

amino]ethyl]-9- [bis[2-bis(2-aminoethyl)amino]-ethyl]amino]ethyl]-3,6,9,12,15-pentaazaheptadecane-1,17-diamine (J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000-1004);

5

- linear polyethyleneimines which can be prepared by polymerizing 4,5-dihydro-1,3-oxazoles, followed by hydrolysis (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry], Volume E20, pp. 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

10

- branched polyethyleneimines obtainable by polymerizing aziridines (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry], Volume E20, pp. 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) and generally having the following distribution of amino groups:

15

from 25 to 46% of primary amino groups,
from 30 to 45% of secondary amino groups, and
from 16 to 40% of tertiary amino groups.

20

In the preferred case, the polyamine has a number-average molar mass M_n of not more than 20 000 g/mol, particularly preferably not more than 10 000 g/mol, and with particular preference not more than 5 000 g/mol.

25

Lactams and, respectively, ω -aminocarboxylic acids which may be used as polyamide-forming monomers contain from 4 to 19 carbon atoms, in particular from 6 to 12 carbon atoms. Particular preference is given to the use of ϵ -caprolactam, ϵ -aminocaproic acid, caprylolactam, ω -aminocaprylic acid, lauro lactam, ω -aminododecanoic acid, and/or ω -aminoundecanoic acid.

30

Examples of combinations of diamine and dicarboxylic acid are hexamethylenediamine/adipic acid, hexamethylenediamine/dodecanedioic acid, octamethylenediamine/sebacic acid, decamethylenediamine/sebacic

35

acid, decamethylenediamine/dodecanedioic acid, dodecamethylenediamine/dodecanedioic acid, and dodecamethylenediamine/2,6-naphthalenedicarboxylic acid. However, besides these it is also possible to use any
5 other combination, such as decamethylenediamine/dodecanedioic acid/terephthalic acid, hexamethylenediamine/adipic acid/terephthalic acid, hexamethylenediamine/adipic acid/caprolactam, decamethylenediamine/dodecanedioic acid/ ω -aminoundecanoic acid, deca-
10 methylenediamine/dodecanedioic acid/lauro lactam, decamethylenediamine/terephthalic acid/lauro lactam, or dodecamethylenediamine/2,6-naphthalenedicarboxylic acid/lauro lactam.

15 In one preferred embodiment, the polyamine-polyamide copolymer is prepared with the additional use of an oligocarboxylic acid selected among from 0.015 to about 3 mol% of dicarboxylic acid and from 0.01 to about 1.2 mol% of tricarboxylic acid, based in each case on
20 the entirety of the polyamide-forming monomers left over. When the equivalent combination of diamine and dicarboxylic acid is used, calculation of these proportions includes each of these monomers individually. If use is made of a dicarboxylic acid, it is preferable
25 to use from 0.03 to 2.2 mol%, particularly preferably from 0.05 to 1.5 mol%, very particularly preferably from 0.1 to 1 mol%, and in particular from 0.15 to 0.65 mol%. If use is made of a tricarboxylic acid, it is preferable to use from 0.02 to 0.9 mol%,
30 particularly preferably from 0.025 to 0.6 mol%, very particularly preferably from 0.03 to 0.4 mol%, and in particular from 0.04 to 0.25 mol%. The concomitant use of the oligocarboxylic acid markedly improves resistance to solvents and to fuel, in particular
35 resistance to hydrolysis and alcoholysis.

The oligocarboxylic acid used may be any desired di- or tricarboxylic acid having from 6 to 24 carbon atoms,

for example adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, isophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid, trimesic acid, and/or trimellitic acid.

Regulators which may also be used, if desired, are aliphatic, alicyclic, aromatic, aralkylic, and/or alkylaryl-substituted monocarboxylic acids having from 3 to 50 carbon atoms, for example lauric acid, unsaturated fatty acids, acrylic acid, or benzoic acid. Use of these regulators can reduce the concentration of amino groups without altering the form of the molecule. This method can also introduce functional groups, such as double or triple bonds, etc. However, it is desirable for the polyamine-polyamide copolymer to have a substantial proportion of amino groups. The amino group concentration in the copolymer is preferably in the range from 150 to 1 500 mmol/kg, particularly preferably in the range from 250 to 1 300 mmol/kg, and very particularly preferably in the range from 300 to 1 100 mmol/kg. Here, and below, amino groups are not only amino end groups, but also any secondary or tertiary amine functions which may be present in the polyamine.

The makeup of the polyamide fraction within the polyamine-polyamide copolymer may vary within a very wide range, since compatibility with the polyamides of components a) and c) is usually present, this apparently being determined by other factors.

The polyamine-polyamide copolymers may be prepared by a variety of processes.

One way is to charge the polyamide-forming monomers and the polyamine together and to carry out the polymerization and, respectively, the polycondensation. The

oligocarboxylic acid may be added either at the start or during the course of the reaction.

However, a preferred process has two stages in which
5 first the lactam cleavage and prepolymerization is carried out in the presence of water (an alternative being the direct use and prepolymerization of the corresponding ω -aminocarboxylic acids and, respectively, diamines and dicarboxylic acids). The polyamine
10 is metered in in the second step, and the oligocarboxylic acid which may be used concomitantly, where appropriate, is metered in during or after the prepolymerization. The pressure on the mixture is then reduced at temperatures of from 200 to 290°C, and
15 polycondensation takes place in a stream of nitrogen or in vacuo.

Another preferred process is hydrolytic degradation of a polyamide to give a prepolymer and simultaneous or
20 subsequent reaction with the polyamine. The polyamides used are preferably those in which the end-group difference is approximately zero, or in which the oligocarboxylic acid used concomitantly, where appropriate, has previously been incorporated by polycondensation. However, the oligocarboxylic acid may also be
25 added at the start of, or during the course of, the degradation reaction.

These processes can prepare polyamides with an ultra-
30 high level of branching and with acid values below 40 mmol/kg, preferably below 20 mmol/kg, and particularly preferably below 10 mmol/kg. Approximately complete conversion is achieved after as little as from one to five hours of reaction time at temperatures of
35 from 200°C to 290°C.

If desired, a vacuum phase lasting a number of hours may be appended as another step of the process. This

phase takes at least four hours, preferably at least six hours, and particularly preferably at least eight hours, at from 200 to 290°C. After an induction period of a number of hours, an increase in melt viscosity is
5 then observed, and this is likely to be attributable to a reaction of terminal amino groups with one another, with cleavage of ammonia and chain-linkage. This further increases the molecular weight, and this is particularly advantageous for extrusion molding
10 compositions.

If there is a desire not to complete the reaction in the melt, solid-phase postcondensation of the polyamine-polyamide copolymer according to the prior
15 art is also possible.

PA11 is prepared by polycondensation of ω -amino-undecanoic acid, while PA12 is obtained by ring-opening polymerization of laurolactam. A wide variety of grades
20 of both of these polymers is available commercially.

PA612 is prepared in a known manner by polycondensation of an equivalent mixture of hexamethylenediamine and 1,12-dodecanedioic acid. For the purposes of the
25 present invention, it is used in particular when the requirement for heat resistance of the composite having two or more layers is particularly high, e.g. in applications in the engine compartment of motor vehicles.

30
PA1012 is prepared by polycondensation of an equivalent mixture of 1,10-decanediamine and 1,12-dodecanedioic acid, while PA1212 is obtained in the same way from 1,12-dodecanediamine and 1,12-dodecanedioic acid.

35
Mixtures of different polyamides may also be used here with advantage, e.g. PA12/PA1012 or PA12/PA1212. Mixtures of this type have particularly high low-

temperature impact strength. They are described by way of example in EP-A-0 388 583.

5 In particular if the composite having two or more layers is to be used as packaging for food or drink, it may be advantageous to use copolyamides instead of the homopolyamides in this layer in order to lower the melting point and thus make the layer heat-sealable. A wide selection of suitable comonomers is available to
10 the skilled worker, e.g. caprolactam, laurolactam, or the equimolar combination of a C₆-C₁₂ diamine with a C₆-C₁₂ dicarboxylic acid.

The polyamide molding compositions used may comprise
15 not more than 50% by weight of additives selected from impact-modified rubber and/or from conventional auxiliaries and additives.

Impact-modifying rubbers for polyamide molding compositions are prior art. They contain functional groups which stem from unsaturated functional compounds which have either been incorporated into the main chain by polymerization or have been grafted onto the main chain. The most commonly used are EPM rubber and EPDM
20 rubber, grafted with maleic anhydride by a free-radical route. Rubbers of this type may also be used together with an unfunctionalized polyolefin, e.g. isotactic polypropylene, as described in EP-A-0 683 210.

30 The molding compositions may also comprise relatively small amounts of auxiliaries or additives needed for establishing particular properties. Examples of these are plasticizers, pigments or fillers, such as carbon black, titanium dioxide, zinc sulfide, silicates or
35 carbonates, processing aids, such as waxes, zinc stearate or calcium stearate, flame retardants, such as magnesium hydroxide, aluminum hydroxide, or melamine cyanurate, glass fibers, antioxidants, UV stabilizers,

and also additives which give the product antistatic properties or electrical conductivity, e.g. carbon fibers, graphite fibrils, stainless steel fibers, or conductivity black.

5

In one possible embodiment the molding compositions comprise from 1 to 25% by weight of plasticizer, particularly preferably from 2 to 20% by weight, and with particular preference from 3 to 15% by weight.

10

Plasticizers and their use in polyamides are known. A general overview of plasticizers suitable for polyamides can be found in Gächter/Müller, Kunststoff-additive [Plastics additives], C. Hanser Verlag, 2nd edition, p. 296.

15

Examples of conventional compounds suitable as plasticizer are esters of p-hydroxybenzoic acid having from 2 to 20 carbon atoms in the alcohol component, and amides of arylsulfonic acids having from 2 to 12 carbon atoms in the amine component, preferably amides of benzenesulfonic acid.

20

Examples of plasticizers which may be used are ethyl p-hydroxybenzoate, octyl p-hydroxybenzoate, isohexadecyl p-hydroxybenzoate, N-n-octyltoluenesulfonamide, N-n-butylbenzenesulfonamide, and N-2-ethylhexylbenzenesulfonamide.

25

EVOH has been known for a long time. It is a copolymer made from ethylene and vinyl alcohol, and is also sometimes termed EVAL. The ethylene content in the copolymer is generally from 25 to 60 mol%, and in particular from 28 to 45 mol%. A wide variety of grades is commercially available. Mention may be made, for example, of the Kuraray EVAL Europe company publication "Introduction to Kuraray EVALTM Resins", version 1.2/9810.

30

35

One embodiment of the composite of the invention, having two or more layers, is a tube, a filler pipe, or a container, in particular for conducting or storing liquids or gases. A tube of this type may be of
5 straight or corrugated design, or may merely have corrugated sections. Corrugated tubes are prior art (e.g. US 5 460 771), and further details in this connection would therefore be superfluous. Important applications of composites of this type having two or
10 more layers are their use as fuel piping, as filler pipes for tanks, as vapor lines (i.e. piping which conveys fuel vapors, e.g. ventilation piping) as fuel-pump piping, as coolant piping, as air-conditioner piping, or as fuel containers.

15 The composite of the invention, having two or more layers, may also be a flat composite, such as a film, for example a film for the packaging of food or drink, utilizing the barrier action of the EVOH for gases,
20 e.g. oxygen and carbon dioxide.

When the composite of the invention, having two or more layers, is used for carrying or storing combustible liquids, gases or dusts, e.g. fuel or fuel vapors, it
25 is advisable for one of the layers of the composite, or an additional internal layer, to be rendered electrically conductive. This may be achieved by compounding with an electrically conductive additive by any of the methods of the prior art. Examples of
30 conductive additives which may be used are conductivity black, metal flakes, metal powders, metallized glass beads, metallized glass fibers, metal fibers (such as those made from stainless steel), metallized whiskers, carbon fibers (including metallized carbon fibers),
35 intrinsically conductive polymers, or graphite fibrils. It is also possible to use mixtures of various conductive additives.

In the preferred case, the electrically conductive layer is in direct contact with the medium to be conveyed or to be held, and its surface resistivity is not more than $10^9 \Omega/\text{square}$. The test method for
5 determining resistance in pipes having two or more layers is explained in SAE J 2260 (November 1996, paragraph 7.9).

If the composite of the invention, having two or more
10 layers, is designed as a hollow article or hollow profile (e.g. tube) this may also have an additional outer elastomer coating. Suitable materials for the outer coating process are either crosslinking rubber compositions or else thermoplastic elastomers. The
15 outer coating may be applied, either with or without the use of an additional adhesion promoter, to the tube, for example by way of extrusion via a crosshead die, or by passing a prefabricated elastomer hose over the finished extruded tube having two or more layers.

20 Examples of suitable elastomers are chloroprene rubber, ethylene-propylene rubber (EPM), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), epichlorohydrin rubber (ECO), chlorinated polyethylene, acrylate rubber, chloro-
25 sulfonated polyethylene, silicone rubber, plasticized PVC, polyetheresteramides and polyetheramides.

The composite having two or more layers may be manufactured in one or more stages, for example by
30 single-stage processes using multicomponent injection molding or coextrusion or coextrusion blow molding (including, for example, 3D blow molding, parison extrusion into the open half of a mold, 3D parison manipulation, suction blow molding, 3D suction blow
35 molding, or sequential blow molding), or by processes having two or more stages, e.g. as described in US 5 554 425.

What is claimed is:

1. A composite having two or more layers and comprising the following layers:
 - 5 I. a layer I made from a molding composition which comprises the following components:
 - a) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA6, PA66, PA6/66 and mixtures of these,
 - 10 b) from 0 to 100 parts by weight of a polyamine-polyamide copolymer prepared using the following monomers:
 - 15 α) from 0.5 to 25% by weight, based on the polyamine-polyamide copolymer, of a polyamine having at least 4 nitrogen atoms and having a number-average molar mass M_n of at least 146 g/mol, and
 - 20 β) polyamide-forming monomers selected from lactams, ω -aminocarboxylic acids, and/or equimolar combinations of diamine and dicarboxylic acid, and
 - c) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 and mixtures of these,
 - 25 where the total of the parts by weight of components a), b) and c) is 100, and where in addition
 - within the entirety of components a) and b), at least 20 parts by weight are composed of monomer units which derive from caprolactam and/or from the combination hexamethylene-diamine/adipic acid, and
 - 30 - within the entirety of components b) and c), at least 20 parts by weight are composed of monomer units which derive from ω -amino-undecanoic acid, laurilactam, the combination hexamethylenediamine/1,12-dodecane-dioic acid, the combination 1,10-decanediamine/
 - 35

1,12-dodecanedioic acid, and/or the combination
1,12-dodecanediamine/1,12-dodecanedioic acid,
and

- 5 II. a layer II made from a molding composition
 which comprises an ethylene-vinyl alcohol
 copolymer.
- 10 2. The composite having two or more layers, as
 claimed in claim 1,
 wherein
 the molding composition of layer I comprises at
 least 0.5 part by weight of the polyamine-
 polyamide copolymer.
- 15 3. The composite having two or more layers, as
 claimed in any of the preceding claims,
 wherein
 the composite also comprises at least one layer
20 made from a molding composition based on PA11,
 PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212.
- 25 4. The composite having two or more layers, as
 claimed in any of the preceding claims,
 wherein
 the composite also comprises at least one layer
 made from a molding composition based on PA6,
 PA66, and/or PA6/66.
- 30 5. The composite having two or more layers, as
 claimed in any of the preceding claims,
 wherein
 the composite comprises two layers I.
- 35 6. The composite having two or more layers, as
 claimed in any of the preceding claims,
 wherein
 the composite also comprises a regrind layer.

7. The composite having two or more layers, as claimed in any of the preceding claims, wherein the composite comprises the layer sequence I/II/I.
- 5
8. The composite having two or more layers, as claimed in any of claims 1 to 4 and 6, wherein the composite comprises the following sequence of layers:
- 10
- a) layer made from a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212,
- b) layer I
- c) layer II
- 15
- d) layer made from a molding composition based on PA6, PA66, and/or PA6/66.
9. The composite having two or more layers, as claimed in any of the preceding claims, wherein the outer layer is composed of a molding composition based on PA11, PA12, PA612, PA1012, and/or PA1212.
- 20
10. The composite having two or more layers, as claimed in any of the preceding claims, wherein one of the layers has been rendered electrically conductive.
- 25
- 30
11. The composite having two or more layers, as claimed in any of claims 1 to 9, wherein there is also an additional, electrically conductive layer adjacent to the innermost layer.
- 35
12. The composite having two or more layers, as claimed in any of the preceding claims,

wherein
the composite is a tube.

5 13. The composite having two or more layers, as
claimed in claim 12,
wherein
some regions, or all, of the composite are
corrugated.

10 14. The composite having two or more layers, as
claimed in any of claims 1 to 11,
wherein
the composite is a hollow article.

15 15. The composite having two or more layers, as
claimed in any of the preceding claims,
wherein
there is also an elastomer layer adjacent to the
outermost layer.

20 16. The composite having two or more layers, as
claimed in any of claims 1 to 13 and 15,
wherein
the composite is fuel piping, brake-fluid piping,
25 coolant piping, hydraulic-fluid piping, fuel-pump
piping, air-conditioner piping, or a vapor line.

30 17. The composite having two or more layers, as
claimed in either claim 14 or claim 15,
wherein
the composite is a container, in particular a fuel
container, or a filler pipe, in particular a
filler pipe for a tank.

35 18. The composite having two or more layers, as
claimed in any of claims 1 to 9,
wherein
the composite is a film.

19. The composite having two or more layers, as claimed in any of the preceding claims, wherein
the composite is produced by multicomponent
injection molding, coextrusion or coextrusion blow
molding.
20. A molding composition which comprises the following components:
- a) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA6, PA66, PA6/66 and mixtures of these,
 - b) from 0.5 to 100 parts by weight of a polyamine-polyamide copolymer prepared using the following monomers:
 - α) from 0.5 to 25% by weight, based on the polyamine-polyamide copolymer, of a polyamine having at least 4 nitrogen atoms and having a number-average molar mass M_n of at least 146 g/mol, and
 - β) polyamide-forming monomers selected from lactams, ω-aminocarboxylic acids, and/or equimolar combinations of diamine and dicarboxylic acid, and
 - c) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 and mixtures of these,
- where the total of the parts by weight of components a), b) and c) is 100, and where in addition
- within the entirety of components a) and b), at least 20 parts by weight are composed of monomer units which derive from caprolactam and/or from the combination hexamethylene-diamine/adipic acid, and
 - within the entirety of components b) and c), at least 20 parts by weight are composed of monomer units which derive from

ω-aminoundecanoic acid, laurolactam, the combination hexamethylenediamine/1,12-dodecanedioic acid, the combination 1,10-decanediamine/1,12-dodecanedioic acid, and/or the combination
5 1,12-dodecanediamine/1,12-dodecanedioic acid.

21. The molding composition as claimed in claim 20, comprising:
- at least 0.5 part by weight of component a)
10 and/or
- at least 2 parts by weight of component b)
and/or
- at least 0.5 part by weight of component c).
- 15 22. The molding composition as claimed in either claim 20 or 21, comprising:
- at least 10 parts by weight of component a)
and/or
20 - at least 5 parts by weight of component b)
and/or
- at least 10 parts by weight of component c).
23. The molding composition as claimed in any of
25 claims 20 to 22, comprising:
- at least 20 parts by weight of component a)
and/or
- at least 10 parts by weight of component b)
30 and/or
- at least 20 parts by weight of component c).
24. The molding composition as claimed in any of
claims 20 to 23,
35 comprising:
- at least 30 parts by weight of component a)
and/or
- at least 30 parts by weight of component c).

25. The molding composition as claimed in any of claims 20 to 24, comprising:
- at most 70 parts by weight of component a) and/or
 - at most 80 parts by weight of component b) and/or
 - at most 70 parts by weight of component c).
26. The molding composition as claimed in any of claims 20 to 25, comprising:
- at most 60 parts by weight of component a) and/or
 - at most 60 parts by weight of component b) and/or
 - at most 60 parts by weight of component c).
27. The molding composition as claimed in any of claims 20 to 25, comprising:
not more than 40 parts by weight of component b).
28. The molding composition as claimed in any of claims 20 to 26, wherein
the polyamine-polyamide copolymer is prepared using from 1 to 20% by weight of the polyamine.
29. The molding composition as claimed in any of claims 20 to 28, wherein
the polyamine-polyamide copolymer is prepared using from 1.5 to 16% by weight of the polyamine.
30. The molding composition as claimed in any of claims 20 to 29, wherein

the polyamine contains at least 8 nitrogen atoms.

31. The molding composition as claimed in any of
claims 20 to 30,
5 wherein
the polyamine contains at least 11 nitrogen atoms.
32. The molding composition as claimed in any of
claims 20 to 31,
10 wherein
the polyamine has a number-average molar mass M_n
of at least 500 g/mol.
33. The molding composition as claimed in any of
15 claims 30 to 32,
wherein
the polyamine has a number-average molar mass M_n
of at least 800 g/mol.
- 20 34. The molding composition as claimed in any of
claims 20 to 33,
wherein
the amino group concentration in the graft
copolymer is in the range from 100 to
25 2 500 mmol/kg.
35. The molding composition as claimed in any of
claims 20 to 34,
comprising:
30 - at most 50% by weight of additives.

Abstract:

A composite having two or more layers and comprising the following layers:

- 5 I. a layer I made from a molding composition which comprises the following components:
- a) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA6, PA66, PA6/66 and mixtures of these,
 - 10 b) from 0 to 100 parts by weight of a polyamine-polyamide copolymer,
 - c) from 0 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 and mixtures of these,
 - 15 where the total of the parts by weight of components a), b) and c) is 100, and where in addition
 - within the entirety of components a) and b), at least 20 parts by weight are composed of
 - 20 monomer units which derive from caprolactam and/or from the combination hexamethylene-diamine/adipic acid, and
 - within the entirety of components b) and c), at least 20 parts by weight are composed of
 - 25 monomer units which derive from ω -aminoundecanoic acid, laurolactam, the combination hexamethylenediamine/1,12-dodecanedioic acid, the combination 1,10-decanediamine/1,12-dodecanedioic acid, and/or the combination
 - 30 1,12-dodecanediamine/1,12-dodecanedioic acid, and
- II. a layer made from a molding composition which comprises an ethylene-vinyl alcohol copolymer, has good layer adhesion.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 64 333.7

Anmeldetag: 21. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE
Erstanmelder: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,
60311 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Mehrschichtverbund mit einer EVOH-Schicht

IPC: B 32 B, C 08 L, F 16 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. August 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Wehner

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

A 9161
03/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Mehrschichtverbund mit einer EVOH-Schicht

Gegenstand der Erfindung ist ein Mehrschichtverbund, der eine Sperrschicht aus EVOH sowie eine Schicht aus einer Formmasse beinhaltet, die ein spezielles Polyamid-Blend darstellt. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine derartige Formmasse, die ein spezielles Polyamid-Copolymer enthält.

Bei der Entwicklung von Mehrschichtverbunden, die zum Beispiel als Rohr zur Führung flüssiger oder gasförmiger Medien in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, müssen die verwendeten Formmassen eine ausreichende chemische Beständigkeit gegenüber den zu führenden Medien aufweisen, und die Rohre müssen allen an sie gestellten mechanischen Anforderungen auch nach langfristiger Beanspruchung durch Kraftstoffe, Öle oder Temperatureinwirkung gewachsen sein. Neben der Forderung nach einer ausreichenden Kraftstoffbeständigkeit wird durch die Automobilindustrie eine verbesserte Sperrwirkung der Kraftstoffleitungen verlangt, um die Emissionen von Kohlenwasserstoffen in der Umwelt zu reduzieren. Dies hat zur Entwicklung von Mehrschichtrohrsystemen geführt, bei denen beispielsweise EVOH als Sperrschichtwerkstoff zum Einsatz kommt. Allerdings ist EVOH unverträglich mit PA11, PA12, PA612, PA1012 und PA1212, die wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften, ihres geringen Wasseraufnahmevermögens und ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen als Material für die Außenschicht in Frage kommen. Eine Haftung zwischen den beiden Schichten, die für die Anwendung unverzichtbar ist, kann somit nicht erhalten werden.

Allerdings ist EVOH verträglich mit PA6, PA66, PA6/66 oder mit Polyolefinen, die mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert sind. Formmassen auf Basis derartiger Polymerer sind jedoch als Material für die Außenschicht ungeeignet.

In der DE-PS 40 01 125 wird eine Kraftfahrzeugrohrleitung beschrieben, die aus einer rohrförmigen Außenschicht aus PA11 oder PA12, einer Zwischenschicht aus PA6, einer Sperrschicht aus EVOH und einer Innenschicht aus PA6 besteht. Zwischen der Außenschicht und der Zwischenschicht ist eine dünne Haftvermittlerschicht aus Polyethylen oder Polypropylen, die mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert sind, angeordnet.

Ein ähnliches System ist in der DE-PS 40 01 126 beschrieben. Dort besteht die Kraftfahrzeugrohrleitung aus einer rohrförmigen Außenschicht aus PA11 oder PA12, einer Sperrschicht aus EVOH und einer dazwischenliegenden Haftvermittlerschicht aus Polyethylen oder Polypropylen, die mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert sind.

Seit einiger Zeit werden jedoch von seiten der Automobilindustrie Forderungen nach einer erhöhten Beständigkeit bei höherer Temperatur gestellt. Damit scheiden Lösungen, die eine Polyolefinschicht beinhalten, wegen deren niedriger Wärmeformbeständigkeit aus.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bei längerem Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten oder alkoholhaltigem Kraftstoff, insbesondere in der Wärme, die Schichtenhaftung zwischen funktionalisiertem Polyolefin und Polyamid zusehends geringer wird und schließlich auf Werte abfällt, die in der Praxis nicht mehr akzeptabel sind; als Grund hierfür werden Alkoholyse- bzw. Hydrolysereaktionen angesehen.

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Mehrschichtverbund mit einer EVOH-Sperrschicht bereitzustellen, bei dem alle Schichten eine ausreichende Wärmeformbeständigkeit besitzen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, eine EVOH-Sperrschicht mit einer Schicht fest zu verbinden, die aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 oder PA1212 besteht, ohne hierfür eine Polyolefinschicht als Haftvermittler zu verwenden.

Schließlich sollte ein Mehrschichtverbund mit einer EVOH-Schicht bereitgestellt werden, dessen Schichtenhaftung auch bei längerem Kontakt mit alkoholhaltigen oder wässrigen Medien in der Wärme weitgehend erhalten bleibt.

Diese Aufgaben wurden durch einen Mehrschichtverbund gelöst, der folgende Schichten enthält:

I. Eine Schicht I aus einer Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

a) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids, ausgewählt aus PA6, PA66, PA6/66 und Mischungen hiervon,

b) 0 bis 100 Gew.-Teile eines Polyamin-Polyamid-Copolymeren sowie

c) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids, ausgewählt aus PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 und Mischungen hiervon,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten gemäß a), b) und c) 100 beträgt und wobei zusätzlich

- in der Summe der Komponenten a) und b) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomereinheiten bestehen, die sich von Caprolactam und/oder der Kombination Hexamethylendiamin/Adipinsäure herleiten und

- in der Summe der Komponenten b) und c) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomereinheiten bestehen, die sich von ω -Aminoundecansäure, Laurinlactam, der Kombination Hexamethylendiamin/1.12-Dodecandisäure, der Kombination 1.10-Decandiamin/1.12-Dodecandisäure und/oder der Kombination 1.12-Dodecandiamin/1.12-Dodecandisäure herleiten;

II. eine Schicht aus einer Formmasse, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

Von der Komponente gemäß a) sind in der Formmasse der Schicht I bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt mindestens 20 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-Teile enthalten, während die Obergrenze bevorzugt bei 70 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bei 60 Gew.-Teilen liegt.

Von der Komponente gemäß b) sind in der Formmasse der Schicht I bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt mindestens 5 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-Teile enthalten, während die Obergrenze bevorzugt bei 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt bei 60 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt bei 40 Gew.-Teilen liegt. Entsprechende Formmassen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Von der Komponente gemäß c) sind in der Formmasse der Schicht I bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt mindestens 20 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-Teile enthalten, während die Obergrenze bevorzugt bei 70 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bei 60 Gew.-Teilen liegt.

In einer bevorzugten ersten Ausführungsform besteht der Mehrschichtverbund aus diesen beiden Schichten.

10 In einer weiteren bevorzugten zweiten Ausführungsform schließt sich an die Schicht I eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 an.

15 In einer dritten bevorzugten Ausführungsform liegt zwischen der Schicht I und der Schicht II eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66. Auf der anderen Seite des Verbundes, d. h. anschließend an die Schicht II, können, falls gewünscht, eine oder mehrere Schichten aus jeder beliebigen Formmasse folgen, die auf II haftet.

20 In einer vierten bevorzugten Ausführungsform befindet sich auf der anderen Seite des Verbunds ebenfalls eine Schicht I; zusätzlich kann noch eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA 612, PA1012 und/oder PA1212 folgen.

25 In einer fünften bevorzugten Ausführungsform schließt sich auf der anderen Seite des Verbundes, d. h. an die Schicht II, eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66 an.

30 In einer sechsten bevorzugten Ausführungsform ist zumindest eine der Verbundschichten elektrisch leitfähig eingestellt, damit elektrostatische Aufladungen, die durch ein bewegtes Medium hervorgerufen werden, abgeleitet werden. Bevorzugt ist dies die Schicht, die direkt mit dem bewegten Medium im Kontakt steht.

In einer siebten bevorzugten Ausführungsform schließt sich an die Verbundschichten eine weitere, fest haftende Schicht an, die elektrisch leitfähig eingestellt ist.

In einer achten bevorzugten Ausführungsform enthält der Mehrschichtverbund zusätzlich eine Regeneratschicht. Bei der Herstellung erfindungsgemäßer Verbunde fällt immer wieder Abfall an, zum Beispiel vom Anfahrvorgang der Extrusionsanlage oder in Form von Butzen beim Extrusionsblasformen oder beim Konfektionieren von Rohren. Eine Regeneratschicht aus diesen Abfällen kann z. B. zwischen der Schicht I und einer äußeren Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 oder PA1212 eingebettet sein.

Grundsätzlich ist es bevorzugt, die Regeneratschicht zwischen zwei Schichten einzubetten, die aus Formmassen auf Basis von Polyamid bestehen, da hierdurch eine eventuelle Sprödigkeit des Regeneratblends kompensiert werden kann.

Diese und weitere Ausführungsformen können beliebig miteinander kombiniert werden.

Einige Beispiele für mögliche Schichtenkonfigurationen sind im Folgenden aufgeführt.

Konfiguration	Schichtenabfolge
1	a) Schicht I b) Schicht II
2	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Schicht I c) Schicht II
3	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Schicht I c) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66 d) Schicht II
4	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Schicht I c) Schicht II d) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66
5	a) Schicht I b) Schicht II c) Schicht I

Konfiguration	Schichtenabfolge
6	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Schicht I c) Schicht II d) Schicht I
7	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Schicht I c) Schicht II d) Schicht I e) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212
8	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Schicht I c) Schicht II d) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66
9	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 b) Regeneratschicht c) Schicht I d) Schicht II e) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66
10	a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder PA 1212 b) Schicht I c) Schicht II d) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66 e) Regeneratschicht f) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66

In allen diesen Fällen wird eine feste Schichtenhaftung erzielt.

Wenn der Mehrschichtverbund ein Hohlkörper oder Hohlprofil ist, so ist bevorzugt die
 5 Schicht II relativ zu einer Schicht I innenseitig angeordnet.

Die Schicht I ist im einfachsten Fall ein Blend aus den Komponenten gemäß a) und c). Da diese Polymeren miteinander unverträglich sind, wird bei der Blendherstellung unter üblichen Verarbeitungstemperaturen, die zu einer physikalischen Mischung führt, nur in einem relativ
 10 engen Zusammensetzungsbereich eine ausreichende Haftvermittlerwirkung erzielt. Bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn das Polyamidblend unter Bedingungen hergestellt wird, bei

denen in einem gewissen Ausmaß die beiden Polyamide über die Endgruppen oder über Umamidierungsreaktionen miteinander zu Blockcopolymeren reagieren. Hierfür sind in der Regel Temperaturen oberhalb von 250 °C, bevorzugt oberhalb von 280 °C und besonders bevorzugt oberhalb von 300 °C und gegebenenfalls die Anwesenheit von Katalysatoren wie

5 Hypophosphorige Säure, Dibutylzinnoxid, Triphenylphosphin oder Phosphorsäure erforderlich. Man kann auch von einem zunächst unter üblichen Verarbeitungsbedingungen hergestellten Polyamidblend ausgehen, das anschließend der Festphasennachkondensation unter Bedingungen unterworfen wird, die bei Polyamiden üblich sind. Schließlich kann eine

10 Verknüpfung der Komponenten gemäß a) und c) auch durch Zugabe einer reaktiven Verbindung erzielt werden, die vorzugsweise die Polyamidendgruppen miteinander verknüpft, beispielsweise eines Bisoxazolins, Biscarbodiimids, Bisanhydrids, Diisocyanats oder der entsprechenden Verbindungen mit drei oder mehr funktionellen Gruppen.

Ein anderer Weg, die Komponenten gemäß a) und c) miteinander verträglich zu machen, ist

15 die Zugabe einer wirksamen Menge der Komponente gemäß b).

Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden näher erläutert.

PA6 wird durch ringöffnende Polymerisation von Caprolactam hergestellt.

20 PA66 wird durch Polykondensation von Hexamethyldiamin und Adipinsäure hergestellt. Es ist genauso wie PA6 in einer Vielzahl von Typen handelsüblich.

PA6/66 ist ein Copolykondensat ausgehend von den Monomeren Caprolactam,

25 Hexamethyldiamin und Adipinsäure.

Das Polyamin-Polyamid-Copolymer wird unter Verwendung folgender Monomere hergestellt:

- 30 a) 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,5 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines Polyamins mit mindestens 4, bevorzugt mindestens 8 und besonders bevorzugt mindestens 11 Stickstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mindestens

146 g/mol, bevorzugt von mindestens 500 g/mol und besonders bevorzugt von mindestens 800 g/mol sowie

- b) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω -Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Aminogruppenkonzentration des Polyamin-Polyamid-Copolymers im Bereich von 100 bis 2 500 mmol/kg.

Als Polyamin können beispielsweise folgende Substanzklassen verwendet werden:

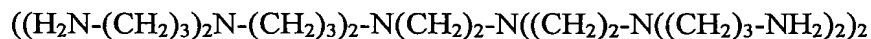
10

- Polyvinylamine (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, Seite 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);

- Polyamine, die aus alternierenden Polyketonen hergestellt werden (DE- OS 196 54 058);

15

- Dendrimere wie beispielsweise



(DE-A-196 54 179) oder

Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(2-aminoethyl)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]-ethyl]-1,2-ethandiamin,

20

3,15-Bis(2-aminoethyl)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]-9-[bis[2-bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]amino]ethyl]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecan-1,17-diamin (J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 – 1004);

- lineare Polyethylenimine, die durch Polymerisation von 4,5-Dihydro-1,3-oxazolen und anschließende Hydrolyse hergestellt werden können (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 – 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

- verzweigte Polyethylenimine, die durch Polymerisation von Aziridinen erhältlich sind (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 – 1487, Georg

Thieme Verlag Stuttgart, 1987) und die in der Regel folgende Aminogruppenverteilung besitzen:

25 bis 46 % primäre Aminogruppen,

30 bis 45 % sekundäre Aminogruppen und

5 16 bis 40 % tertiäre Aminogruppen.

Das Polyamin besitzt im bevorzugten Fall ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von maximal 20 000 g/mol, besonders bevorzugt von maximal 10 000 g/mol und insbesondere bevorzugt von maximal 5 000 g/mol.

10

Lactame bzw. ω -Aminocarbonsäuren, die als polyamidbildende Monomere eingesetzt werden, enthalten 4 bis 19 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt werden ϵ -Caprolactam, ϵ -Aminocapronsäure, Capryllactam, ω -Aminocaprylsäure, Laurinlactam, ω -Aminododecansäure und/oder ω -Aminoundecansäure eingesetzt.

15

Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure sind beispielsweise Hexamethyldiamin/Adipinsäure, Hexamethyldiamin/Dodecandisäure, Octamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure, Dodecamethyldiamin/Dodecandisäure und Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure. Daneben können aber auch alle anderen Kombinationen eingesetzt werden wie Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Caprolactam, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/ ω -Aminoundecansäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Laurinlactam, Decamethyldiamin/Terephthalsäure/Laurinlactam oder Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure/Laurinlactam.

20

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyamin-Polyamid-Copolymer zusätzlich unter Verwendung einer Oligocarbonsäure hergestellt, die ausgewählt ist aus 0,015 bis etwa 3 Mol-% Dicarbonsäure und 0,01 bis etwa 1,2 Mol-% Tricarbonsäure, jeweils bezogen auf die Summe der übrigen polyamidbildenden Monomere. Bei dieser Bezugnahme wird bei der äquivalenten Kombination von Diamin und Dicarbonsäure jedes dieser Monomere einzeln betrachtet. Wird eine Dicarbonsäure verwendet, setzt man bevorzugt 0,03 bis 2,2 Mol-%,

30

besonderes bevorzugt 0,05 bis 1,5 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Mol-% und insbesondere 0,15 bis 0,65 Mol-% zu; verwendet man eine Tricarbonsäure, so nimmt man vorzugsweise 0,02 bis 0,9 Mol-%, besonders bevorzugt 0,025 bis 0,6 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,03 bis 0,4 Mol-% und insbesondere 0,04 bis 0,25 Mol-%. Durch die
5 Mitverwendung der Oligocarbonsäure wird die Lösemittel- und Kraftstoffbeständigkeit deutlich verbessert, insbesondere die Hydrolyse- und Alkoholysebeständigkeit.

Als Oligocarbonsäure kann jede beliebige Di- oder Tricarbonsäure mit 6 bis 24 C-Atomen eingesetzt werden, beispielsweise Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,
10 Dodecandisäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Trimesinsäure und/oder Trimellitsäure.

Zusätzlich können, falls gewünscht, aliphatische, alicyclische, aromatische, aralkylische und/oder alkylarylsubstituierte Monocarbonsäuren mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen wie z. B.
15 Laurylsäure, ungesättigte Fettsäuren, Acrylsäure oder Benzoesäure als Regler eingesetzt werden. Mit diesen Reglern kann die Konzentration an Aminogruppen verringert werden, ohne die Molekülgestalt zu verändern. Zusätzlich können auf diese Weise funktionelle Gruppen wie Doppel- bzw. Dreifachbindungen etc. eingeführt werden. Es ist aber erwünscht, dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer einen substantiellen Anteil an Aminogruppen
20 besitzt. Vorzugsweise liegt die Aminogruppenkonzentration des Copolymers im Bereich von 150 bis 1 500 mmol/kg, besonders bevorzugt im Bereich von 250 bis 1 300 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1 100 mmol/kg. Unter Aminogruppen werden hier und im Folgenden nicht nur Aminoendgruppen, sondern auch gegebenenfalls vorhandene sekundäre bzw. tertiäre Aminfunktionen des Polyamins verstanden.

25 Beim Polyamin-Polyamid-Copolymer kann die Zusammensetzung des Polyamidanteils in einem sehr weiten Bereich variieren, da die Verträglichkeit mit den Polyamiden der Komponenten gemäß a) und c) offenbar von anderen Faktoren bestimmt wird und in der Regel gegeben ist.

30 Die Polyamin-Polyamid-Copolymere können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, die polyamidbildenden Monomere und das Polyamin zusammen vorzugeben und die Polymerisation bzw. die Polykondensation durchzuführen. Die Oligocarbonsäure kann entweder am Anfang oder im Verlauf der Reaktion zugegeben werden.

5

Ein bevorzugtes Verfahren besteht jedoch darin, dass in einem zweistufigen Prozess zuerst gegebenenfalls die Lactamspaltung und die Präpolymerisation in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird (alternativ werden die entsprechenden ω -Aminocarbonsäuren bzw. Diamine und Dicarbonsäuren direkt eingesetzt und präpolymerisiert); im zweiten Schritt wird das Polyamin zugegeben, während die gegebenenfalls mitverwendete Oligocarbonsäure vor, während oder nach der Präpolymerisation zudosiert wird. Dann wird bei Temperaturen zwischen 200 und 290 °C entspannt und im Stickstoffstrom oder im Vakuum polykondensiert.

10

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren besteht im hydrolytischen Abbau eines Polyamids zu einem Präpolymer und gleichzeitige oder anschließende Reaktion mit dem Polyamin. Vorzugsweise werden Polyamide verwendet, bei denen die Endgruppendifferenz näherungsweise Null beträgt, oder bei denen die gegebenenfalls mitverwendete Oligocarbonsäure bereits einpolykondensiert ist. Die Oligocarbonsäure kann aber auch zu Anfang oder im Laufe der Abbaureaktion zugegeben werden.

20

Mit diesen Verfahren lassen sich ultrahochverzweigte Polyamide mit Säurezahlen kleiner als 40 mmol/kg, bevorzugt kleiner als 20 mmol/kg und besonders bevorzugt kleiner als 10 mmol/kg herstellen. Schon nach ein- bis fünfstündiger Reaktionszeit bei Temperaturen von 200 °C bis 290 °C wird ein annähernd vollständiger Umsatz erzielt.

25

Falls gewünscht, kann in einem weiteren Verfahrensschritt eine mehrstündige Vakuumphase angeschlossen werden. Diese dauert mindestens vier Stunden, bevorzugt mindestens sechs Stunden und besonders bevorzugt mindestens acht Stunden bei 200 bis 290 °C. Nach einer Induktionsperiode von mehreren Stunden wird dann eine Erhöhung der Schmelzeviskosität beobachtet, was darauf zurückzuführen sein dürfte, dass eine Reaktion von Aminoendgruppen miteinander unter Ammoniakabspaltung und Kettenverknüpfung stattfindet. Hierdurch wird

30

das Molekulargewicht weiter erhöht, was insbesondere für Extrusionsformmassen vorteilhaft ist.

Falls man die Reaktion nicht in der Schmelze zu Ende führen will, kann das Polyamin-
5 Polyamid-Copolymere gemäß dem Stand der Technik auch in fester Phase nachkondensiert werden.

PA11 wird durch Polykondensation von ω -Aminoundecansäure hergestellt, während PA12 durch ringöffnende Polymerisation von Laurinlactam erhalten wird. Beide Polymere sind in
10 einer Vielzahl von Typen im Handel erhältlich.

PA612 wird auf bekannte Weise durch Polykondensation einer äquivalenten Mischung aus Hexamethylendiamin und 1.12-Dodecandisäure hergestellt. Es wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere dann eingesetzt, wenn eine besonders hohe
15 Wärmeformbeständigkeit des Mehrschichtverbunds gefordert wird, z.B. bei Anwendungen im Motorraum von Kraftfahrzeugen.

PA1012 wird durch Polykondensation einer äquivalenten Mischung aus 1.10-Decandiamin und 1.12-Dodecandisäure hergestellt, während PA1212 auf gleiche Weise aus 1.12-
20 Dodecandiamin und 1.12-Dodecandisäure erhalten wird.

Mit Vorteil können hier auch Mischungen verschiedener Polyamide eingesetzt werden, z. B. PA12/PA1012 oder PA12/PA1212. Derartige Mischungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Tieftemperaturschlagzähigkeit aus; sie sind beispielsweise in der EP-A-0 388 583
25 beschrieben.

Insbesondere wenn der Mehrschichtverbund als Lebensmittelverpackung eingesetzt werden soll, kann es vorteilhaft sein, bei dieser Schicht anstelle der Homopolyamide Copolyamide einzusetzen, um durch Absenken des Schmelzpunktes die Schicht heißsiegelfähig zu machen.
30 Geeignete Comonomere stehen dem Fachmann in breiter Auswahl zur Verfügung, beispielsweise Caprolactam, Laurinlactam oder die äquimolare Kombination eines C₆-C₁₂-Diamins mit einer C₆-C₁₂-Dicarbonsäure.

Die eingesetzten Polyamidformmassen können maximal 50 Gew.-% Zusatzstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus schlagzähmachendem Kautschuk und/oder üblichen Hilfs- bzw. Zuschlagstoffen.

- 5 Schlagzähmachende Kautschuke für Polyamidformmassen sind Stand der Technik. Sie enthalten funktionelle Gruppen, die von ungesättigten funktionellen Verbindungen herrühren, die entweder in die Hauptkette einpolymerisiert oder auf die Hauptkette aufgepfropft wurden. Am gebräuchlichsten sind EPM- oder EPDM-Kautschuk, der mit Maleinsäureanhydrid radikalisch gepfropft wurde. Derartige Kautschuke können auch zusammen mit einem
- 10 unfunktionalisierten Polyolefin wie z. B. isotaktischem Polypropylen eingesetzt werden, wie in der EP-A-0 683 210 beschrieben.

- Daneben können die Formmassen noch kleinere Mengen von Hilfs- bzw. Zuschlagstoffen enthalten, die zum Einstellen bestimmter Eigenschaften benötigt werden. Beispiele hierfür
- 15 sind Weichmacher, Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat, Flammenschutzmittel wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid oder Melamincyanurat, Glasfasern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren sowie Zusätze, die dem Produkt antielektrostatische Eigenschaften oder eine elektrische Leitfähigkeit verleihen wie z. B.
- 20 Kohlenstofffasern, Graphitfibrillen, Fasern aus rostfreiem Stahl bzw. Leitfähigkeitsruß.

- In einer möglichen Ausführungsform enthalten die Formmassen 1 bis 25 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3 bis
- 25 15 Gew.-%.

Weichmacher und ihr Einsatz bei Polyamiden sind bekannt. Eine allgemeine Übersicht über Weichmacher, die für Polyamide geeignet sind, können Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2. Ausgabe, S. 296 entnommen werden.

- 30 Als Weichmacher geeignete, übliche Verbindungen sind z. B. Ester der p-Hydroxybenzoesäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von

Arylsulfonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure.

Als Weichmacher kommen u. a. p-Hydroxybenzoesäureethylester, p-Hydroxybenzoesäureoctylester, p-Hydroxybenzoesäure-i-hexadecylester, Toluolsulfonsäure-n-octylamid, Benzolsulfonsäure-n-butylamid oder Benzolsulfonsäure-2-ethylhexylamid infrage.

EVOH ist seit langem bekannt. Es ist ein Copolymer aus Ethylen und Vinylalkohol und wird manchmal auch als EVAL bezeichnet. Der Ethylengehalt im Copolymeren beträgt in der Regel 25 bis 50 Mol-% und insbesondere 28 bis 45 Mol-%. Eine Vielzahl von Typen ist im Handel erhältlich. Beispielsweise sei auf die Firmenschrift „Introduction to Kuraray EVALTM Resins“, Version 1.2/9810 der Firma Kuraray EVAL Europe verwiesen.

Beim erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund handelt es sich in einer Ausführungsform um ein Rohr, einen Einfüllstutzen oder um einen Behälter, insbesondere zur Leitung oder Bevorratung von Flüssigkeiten oder Gasen. Ein derartiges Rohr kann in gerader oder in gewellter Form ausgeführt sein oder es ist nur in Teilabschnitten gewellt. Wellrohre sind Stand der Technik (z. B. US 5 460 771), weshalb sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen. Wichtige Einsatzzwecke solcher Mehrschichtverbunde sind die Verwendung als Kraftstoffleitung, als Tankeinfüllstutzen, als Vapor Line (d. h. Leitung, in der Kraftstoffdämpfe geleitet werden, z. B. Entlüftungsleitungen), als Tankstellenleitung, als Kühlflüssigkeitsleitung, als Klimaanlageleitung oder als Kraftstoffbehälter.

Der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund kann auch als flächiger Verbund vorliegen, beispielsweise als Folie, etwa als Verpackungsfolie für Lebensmittel, wo die Sperrwirkung des EVOH für Gase wie z. B. Sauerstoff und Kohlendioxid ausgenutzt wird.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundes zur Leitung oder Bevorratung von brennbaren Flüssigkeiten, Gasen oder Stäuben, wie z. B. Kraftstoff oder Kraftstoffdämpfen, empfiehlt es sich, eine der zum Verbund gehörenden Schichten oder eine zusätzliche Innenschicht elektrisch leitfähig auszurüsten. Dies kann durch Compoundieren mit einem elektrisch leitfähigen Zusatz nach allen Methoden des Standes der Technik

geschehen. Als leitfähiger Zusatz können beispielsweise Leitruß, Metallflitter, Metallpulver, metallisierte Glaskugeln, metallisierte Glasfasern, Metallfasern (beispielsweise aus rostfreiem Stahl), metallisierte Whiskers, Kohlefasern (auch metallisiert), intrinsisch leitfähige Polymere oder Graphitfibrillen verwendet werden. Es können auch Mischungen verschiedener leitfähiger Zusätze eingesetzt werden.

Im bevorzugten Fall befindet sich die elektrisch leitfähige Schicht in direktem Kontakt mit dem zu führenden oder zu bevorratenden Medium und besitzt einen Oberflächenwiderstand von maximal $10^9 \Omega/\text{square}$. Die Meßmethode zur Bestimmung des Widerstands von mehrschichtigen Rohren ist in der SAE J 2260 (November 1996, Paragraph 7.9) erläutert.

Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundes als Hohlkörper oder Hohlprofil (z. B. Rohr) kann dieser noch mit einer zusätzlichen Elastomerschicht ummantelt sein. Zur Ummantelung eignen sich sowohl vernetzende Kautschukmassen als auch thermoplastische Elastomere. Die Ummantelung kann sowohl mit als auch ohne Verwendung eines zusätzlichen Haftvermittlers auf das Rohr aufgebracht werden, beispielsweise mittels Extrusion über einen Querspritzkopf oder dadurch, dass ein vorgefertigter Elastomerschlauch über das fertig extrudierte Mehrschichtrohr geschoben wird.

Geeignete Elastomere sind beispielsweise Chloroprenkautschuk, Ethylen/Propylen-Kautschuk (EPM), Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk (EPDM), Epichlorhydrinkautschuk (ECO), chloriertes Polyethylen, Acrylatkautschuk, chlorsulfoniertes Polyethylen, Siliconkautschuk, weichgemachtes PVC, Polyetheresteramide oder Polyetheramide.

Die Fertigung des Mehrschichtverbundes kann ein- oder mehrstufig erfolgen, beispielsweise mittels einstufiger Verfahren auf dem Wege des Mehrkomponentenspritzgusses, der Coextrusion, des Coextrusionsblasformens (beispielsweise auch 3D-Blasformen, Schlauchextrusion in eine geöffnete Formhälfte, 3D-Schlauchmanipulation, Saugblasformen, 3D-Saugblasformen, sequentielles Blasformen) oder mittels mehrstufiger Verfahren, wie z. B. in der US 5 554 425 beschrieben.

Patentansprüche:

1. Mehrschichtverbund, der folgende Schichten enthält:

I. Eine Schicht I aus einer Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

- 5 a) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids,
 ausgewählt aus PA6, PA66, PA6/66 und Mischungen hiervon,
- b) 0 bis 100 Gew.-Teile eines Polyamin-Polyamid-Copolymers, das unter
Verwendung folgender Monomere hergestellt wird:
- α) 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines
10 Polyamins mit mindestens 4 Stickstoffatomen und einem zahlenmittleren
Molekulargewicht M_n von mindestens 146 g/mol sowie
- β) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω -Aminocar-
bonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicar-
bonsäure,
- 15 c) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids, ausgewählt aus PA11, PA12, PA612,
PA1012, PA1212 und Mischungen hiervon,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten gemäß a), b) und c) 100 beträgt
und wobei zusätzlich

- 20 - in der Summe der Komponenten a) und b) mindestens 20 Gew.-Teile aus
Monomereinheiten bestehen, die sich von Caprolactam und/oder der Kombination
Hexamethyldiamin/Adipinsäure herleiten und
- in der Summe der Komponenten b) und c) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomer-
einheiten bestehen, die sich von ω -Aminoundecansäure, Laurinlactam, der Kombi-
nation Hexamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure, der Kombination 1.10-Decandi-
amin/1.12-Dodecandisäure und/oder der Kombination 1.12-Dodecandiamin/1.12-
25 Dodecandisäure herleiten,

II. eine Schicht II aus einer Formmasse, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer enthält.

2. Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Formmasse der Schicht I mindestens 0,5 Gew.-Teile des Polyamin-Polyamid-
Copolymers enthält.
- 5
3. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er zusätzlich mindestens eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11,
PA12, PA612, PA1012 und/oder PA1212 enthält.
- 10
4. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er zusätzlich mindestens eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6,
PA66 und/oder PA6/66 enthält.
- 15
5. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er zwei Schichten I enthält.
- 20
6. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er zusätzlich eine Regeneratschicht enthält.
- 25
7. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er die Schichtenfolge I / II/ I enthält.
- 30
8. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 sowie 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass er folgende Schichtenfolge enthält:
- a) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012 und/oder
PA1212,

- b) Schicht I
- c) Schicht II
- d) Schicht aus einer Formmasse auf Basis von PA6, PA66 und/oder PA6/66.

5 9. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Außenschicht aus einer Formmasse auf Basis von PA11, PA12, PA612, PA1012
und/oder PA1212 besteht.

10 10. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine der Schichten elektrisch leitfähig eingestellt ist.

11. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass sich an die innerste Schicht noch eine zusätzliche, elektrisch leitfähige Schicht
anschließt.

12. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass er ein Rohr ist.

13. Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass er vollständig oder in Teilbereichen gewellt ist.

14. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
dadurch gekennzeichnet,
dass er ein Hohlkörper ist.

15. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sich an die äußerste Schicht noch eine Elastomerschicht anschließt.

5 16. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 sowie 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass er eine Kraftstoffleitung, eine Bremsflüssigkeitsleitung, eine Kühlflüssigkeitsleitung,
eine Hydraulikflüssigkeitsleitung, eine Tankstellenleitung, eine Klimaanlageleitung oder
eine Vapor Line ist.

10

17. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 14 und 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass er ein Behälter, insbesondere ein Kraftstoffbehälter, oder ein Einfüllstutzen,
insbesondere ein Tankeinfüllstutzen ist.

15

18. Mehrschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass er eine Folie ist.

20

19. Mehrschichtverbund gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er mittels Mehrkomponentenspritzguss, Coextrusion oder Coextrusionsblasformen
hergestellt wird.

25

20. Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

- a) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids,
ausgewählt aus PA6, PA66, PA6/66 und Mischungen hiervon,
- b) 0,5 bis 100 Gew.-Teile eines Polyamin-Polyamid-Copolymers, das unter Verwendung
folgender Monomere hergestellt wird:

30

- α) 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines
Polyamins mit mindestens 4 Stickstoffatomen und einem zahlenmittleren
Molekulargewicht M_n von mindestens 146 g/mol sowie

- β) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω -Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure,
- c) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids, ausgewählt aus PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 und Mischungen hiervon,
- 5 wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten gemäß a), b) und c) 100 beträgt und wobei zusätzlich
- in der Summe der Komponenten a) und b) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomereinheiten bestehen, die sich von Caprolactam und/oder der Kombination Hexamethyldiamin/Adipinsäure herleiten und
 - 10 - in der Summe der Komponenten b) und c) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomereinheiten bestehen, die sich von ω -Aminoundecansäure, Laurinlactam, der Kombination Hexamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure, der Kombination 1.10-Decandiamin/1.12-Dodecandisäure und/oder der Kombination 1.12-Dodecandiamin/1.12-Dodecandisäure herleiten.

15

21. Formmasse gemäß Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie enthält:

- mindestens 0,5 Gew.-Teile der Komponente gemäß a)
- 20 und/oder
- mindestens 2 Gew.-Teile der Komponente gemäß b)
- und/oder
- mindestens 0,5 Gew.-Teile der Komponente gemäß c).

20

25 22. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie enthält:

- mindestens 10 Gew.-Teile der Komponente gemäß a)
- und/oder
- 30 - mindestens 5 Gew.-Teile der Komponente gemäß b)
- und/oder
- mindestens 10 Gew.-Teile der Komponente gemäß c).

30

23. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie enthält:

- mindestens 20 Gew.-Teile der Komponente gemäß a)
und/oder
- mindestens 10 Gew.-Teile der Komponente gemäß b)
und/oder
- mindestens 20 Gew.-Teile der Komponente gemäß c).

24. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie enthält:

- mindestens 30 Gew.-Teile der Komponente gemäß a)
und/oder
- mindestens 30 Gew.-Teile der Komponente gemäß c).

25. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie enthält:

- maximal 70 Gew.-Teile der Komponente gemäß a)
und/oder
- maximal 80 Gew.-Teile der Komponente gemäß b)
und/oder
- maximal 70 Gew.-Teile der Komponente gemäß c).

26. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie enthält:

- maximal 60 Gew.-Teile der Komponente gemäß a)
und/oder
- maximal 60 Gew.-Teile der Komponente gemäß b)
und/oder

- maximal 60 Gew.-Teile der Komponente gemäß c).

27. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 26,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass sie maximal 40 Gew.-Teile der Komponente gemäß b) enthält.

28. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 27,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer unter Verwendung von 1 bis 20 Gew.-% des Polyamins hergestellt wird.

29. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 28,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer unter Verwendung von 1,5 bis 16 Gew.-% des Polyamins hergestellt wird.

30. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 29,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass das Polyamin mindestens 8 Stickstoffatome enthält.

31. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 30,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass das Polyamin mindestens 11 Stickstoffatome enthält.

32. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 31,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass das Polyamin ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 500 g/mol besitzt.

33. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 30 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 800 g/mol
besitzt.

5

34. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 33,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aminogruppenkonzentration des Pfropfcopolymers im Bereich von 100 bis
2 500 mmol/kg liegt.

10

35. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 20 bis 34,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie maximal 50 Gew.-% Zusatzstoffe enthält.

15

Zusammenfassung:

Ein Mehrschichtverbund, der folgende Schichten enthält:

I. Eine Schicht aus einer Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

5 a) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids, ausgewählt aus PA6, PA66, PA6/66 und Mischungen hiervon,

b) 0 bis 100 Gew.-Teile eines Polyamin-Polyamid-Copolymers,

c) 0 bis 80 Gew.-Teile eines Polyamids, ausgewählt aus PA11, PA12, PA612, PA1012, PA1212 und Mischungen hiervon,

10 wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten gemäß a), b) und c) 100 beträgt und wobei zusätzlich

- in der Summe der Komponenten a) und b) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomereinheiten bestehen, die sich von Caprolactam und/oder der Kombination Hexamethyldiamin/Adipinsäure herleiten und

15 - in der Summe der Komponenten b) und c) mindestens 20 Gew.-Teile aus Monomereinheiten bestehen, die sich von ω -Aminoundecansäure, Laurinlactam, der Kombination Hexamethyldiamin/1.12-Dodecandisäure, der Kombination 1.10-Decandiamin/1.12-Dodecandisäure und/oder der Kombination 1.12-Dodecandiamin/1.12-Dodecandisäure herleiten;

20 II. eine Schicht aus einer Formmasse, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer enthält, weist eine gute Schichtenhaftung auf.